

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68777 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 4/06, C09J
4/06, C08F 290/12, C09D 133/06, C09J 133/06

der Stenderke 6, 59939 Bruchhausen (DE). **WIESING,
Reinhard** [DE/DE]; Unterer Weg 6, 33129 Delbrück (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02779

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Strasse 10, 40878
Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. März 2001 (13.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 12 580.8 15. März 2000 (15.03.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,
48165 Münster (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DORNIEDEN,
Ludger** [DE/DE]; Boomkamp 83, 48599 Gronau (DE).
PRIETO, Jorge [DE/DE]; Schlossfeld 160a, 48308
Senden (DE). **STEINRÜCKEN, Roland** [DE/DE]; An

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATINGS, ADHESIVE COATINGS AND SEALS THAT CAN BE CURED USING
ACTINIC RADIATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBAREN BESCHICHTUN-
GEN KLEBSCHICHTEN UND DICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coatings, adhesive coatings and/or seals from coating materials, ad-
hesives and/or sealants that can be cured using actinic radiation, on or in primed and unprimed substrates. According to said method,
the coating materials, adhesives and/or sealants are applied to and/or induced in the substrates and the resultant layers are subse-
quently cured using actinic radiation. Said method uses coating materials, adhesives and sealants which are devoid of photoinitiators
and which contain or consist of the following as components that can be activated by actinic radiation: A) at least one (meth)acry-
late copolymer which contains as the statistical mean per molecule at least one group (a) comprising at least one bond that can be
activated by actinic radiation, whereby group (a) is linked to the basic structure of the (meth)acrylate copolymer (A) by reactions
similar to those of polymers, or alternatively B) at least one compound which contains as the statistical mean per molecule at least
one group (a) comprising at least one bond that can be activated by actinic radiation and C) at least one (meth)acrylate copolymer
which is devoid of groups of type (a). Said coating materials, adhesives and sealants have a concentration of groups that can be
activated by actinic radiation of between 70 and 400 mequ./100g solids.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und/oder Dichtungen aus mit aktinischer
Strahlung härtbaren Beschichtungsmaterialien, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substra-
ten durch Applikation der Beschichtungsmaterialien, Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in die Substrate und Härten
der resultierenden Schichten mit aktinischer Strahlung gefunden, bei dem photoinitiatorfreie Beschichtungsmaterialien, Klebstoffe und
Dichtungsmassen verwendet werden, die als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bestandteile: A) mindestens ein (Meth)Acrylat-
copolymerisat, das im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren
Bindung im Molekül enthält, wobei die Gruppe (a) über polymeranaloge Reaktionen an die Grundstruktur des (Meth)Acrylatcopo-
lymerisats (A) gebunden wird, oder alternativ B) mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a)
mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, und C) mindestens ein (Meth)Acrylatco-
polymerisat, das frei ist von solchen Gruppen (a), enthalten oder hieraus bestehen und die einen Gehalt an mit aktinischer Strahlung
aktivierbaren Gruppen von 70 bis 400 mÄqu./100g Festkörper aufweisen.



WO 01/68777 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBAREN BESCHICHTUNGEN
UND KLEBSCHICHTEN UND DICHTUNGEN

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und/oder Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen.
- 10 Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Licht oder Röntgenstrahlung, insbesondere aber UV-Licht, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.
- 15 Beschichtungsstoffe, die mit aktinischer Strahlung härtbar sind, sind bekannt. Beispielfhaft wird auf die deutsche Patentschrift DE 42 03 278 A 1 verwiesen, worin (Meth)Acrylatcopolymerisate mit seitenständigen funktionellen Gruppen, wie z. B. Epoxidgruppen oder Hydroxylgruppen, mit Molekulargewichten im Bereich von M_n 1.000 bis 10.000 mit Molekulargewichtsverteilungen <4
- 20 beschrieben sind. Diese (Meth)Acrylatcopolymerisate werden anschließend mit Acrylsäure oder Acrylsäurederivaten, wie Acrylsäurechlorid, zu den entsprechenden acrylierten Acrylaten umgesetzt. Diese acrylierten (Meth)Acrylatcopolymerisate werden als Bindemittel in mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen verwendet (vgl. auch die europäische
- 25 Patentschrift EP 0 650 979 A 1). Des weiteren sind Beschichtungsstoffe auf der Basis von (Meth)Acrylatcopolymerisaten mit niedrigem Molekulargewicht (500-2.500) und enger Verteilung, die durch anionische Polymerisation erhalten und durch polymeranaloge Umsetzung mit Doppelbindungen funktionalisiert werden (vgl. die amerikanische Patentschrift US 4,064,161 A 1), bekannt.

Wesentlicher Bestandteil der bekannten mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe sind die Photoinitiatoren, wie sie beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 444 bis 446: »Photoinitiatoren«, beschrieben werden.

5

Indes können auch (Meth)Acrylatcopolymerisate, die frei von olefinisch ungesättigten Bindungen sind, in mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen eingesetzt werden. Diese doppelbindungsfreien (Meth)Acrylatcopolymerisate werden über eine H-Übertragung auf
10 photochemisch angeregte, copolymere Photoinitiatoren vom Norrish-Typ II vernetzt (vgl. die deutsche Patentschrift DE 44 13 436 A 1). Ebenso werden doppelbindungsfreie (Meth)Acrylatcopolymerisate, die Dihydrodicyclopentadienylacrylat einpolymerisiert enthalten, über eine H-Übertragung auf photochemisch angeregte, copolymere Photoinitiatoren vom
15 Norrish-Typ II vernetzt (vgl. die deutsche Patentschrift DE 196 00 147 A 1).

Mit Hilfe dieser bekannten Beschichtungsstoffe können insbesondere thermisch empfindliche Substrate beschichtet werden.

20 Nachteilig ist indes, daß die Verwendung von Photoinitiatoren – auch von Photoinitiatoren, die an die Bindemittel gebunden sind, - zu zum Teil geruchsintensiven Emissionen von Zerfallsprodukten und/oder zur Vergilbung der Beschichtungen führt.

25 Aus dem deutschen Patent DE 693 04 472 T 2 sind photoinitiatorfreie Beschichtungsstoffe bekannt, die der Herstellung von mit aktinischer Strahlung gehärteten Überzügen auf Oberflächen dienen. Zu diesem Zweck wird ein Vinylpolymer mit acetoacetylfunktionellen Gruppen mit Ammoniak oder primären Aminen umgesetzt, um Enamine zu erhalten, die in wäßriger Dispersion
30 bei einem pH-Wert von 9 hydrolysestabil sind. Hierdurch wird eine raschere Härtung der Beschichtungsstoffe nach ihrer Applikation auf die Oberflächen

erreicht. Der vergleichsweise hohe Gehalt an Ammoniak oder primären Aminen kann eine Geruchsbelästigung bei der Handhabung der Beschichtungsstoffe und eine Vergilbung der gehärteten Überzüge hervorrufen.

- 5 Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, die auch als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe bezeichnet werden, haben Vorteile bei der Härtung der Beschichtungen auf komplex geformten dreidimensionalen Substraten, bei denen die Strahlenhärtung in den Schattenbereichen manchmal nicht vollständig ist. Die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe können einerseits eine
10 nicht ganz vollständige thermische Härtung, die beispielsweise zum Schutz thermisch sensibler Substrate durchgeführt wird, mit der UV-Härtung oder die beispielsweise in den Schattenbereichen nicht ganz vollständige Härtung mit UV-Licht mit der thermischen Härtung kompensieren, so daß in beiden Fällen insgesamt ein gutes Ergebnis resultiert.

15

- Dual Cure-Beschichtungsstoffe und Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen hieraus sind aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 928 800 bekannt. Der bekannte Beschichtungsstoff enthält obligatorisch ein Urethan(meth)acrylat, das (Meth)Acrylatgruppen und freie Isocyanatgruppen
20 aufweist, einen die radikalische Polymersiation initiiierenden UV-Initiator (Photoinitiator) und eine isocyanatreaktive Verbindung. Als isocyanatreaktive Verbindung kommen Polyole wie Polyester aus Diolen und Triolen sowie Diacarbonsäuren, gehinderte Amine aus Maleinsäureestern und cycloaliphatischen primären Diaminen, Polyetherpolyole oder hydroxylgruppenhaltige
25 (Meth)Acrylatcopolymerisate in Betracht.

- Ein weiterer Dual Cure-Beschichtungsstoff ist aus der amerikanischen Patentschrift US 4,342,793 A 1 bekannt. Er enthält ein gesättigtes Polyol, insbesondere ein hydroxyfunktionelles (Meth)Acrylatcopolymerisat, einen
30 Reaktivverdünner für die Strahlenhärtung und ein Polyisocyanat. Die Vernetzung mit aktinischer Strahlung wird durch Photoinitiatoren initiiert.

Die bekannten Dual Cure-Beschichtungsstoffe weisen daher nach wie vor all die Nachteile auf, die mit der Verwendung von Photoinitiatoren verbunden sind. Außerdem sind sie nicht uneingeschränkt für die Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate geeignet. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß in den Beschichtungsstoffen zwei unterschiedliche Vernetzungsmechanismen fein aufeinander abgestimmt werden müssen, um gute Ergebnisse zu erzielen. Außerdem müssen die Polyisocyanate wegen ihrer hohen Reaktivität getrennt von den übrigen Bestandteilen aufbewahrt werden und dürfen erst kurz vor der Verwendung zugegeben werden. Hiernach muß die Applikation der Beschichtungsstoffe innerhalb kurzer Zeit erfolgen, da sie nicht lagerstabil sind.

Allen bekannten mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen und Dual Cure-Beschichtungsstoffen ist außerdem gemeinsam, daß sie unter Ausschluß von Tageslicht verarbeitet werden müssen, um eine vorzeitige Vernetzung mit aktinischer Strahlung zu verhindern. Dies stellt aber einen zusätzlichen logistischen und apparativen Aufwand dar.

Die vorstehend geschilderten Probleme treten auch bei photoinitiatorhaltigen Klebstoffen und Dichtungsmassen, die mit aktinischer Strahlung gehärtet werden, auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und/oder Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern das mit Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen durchgeführt wird, die auch am Tageslicht hergestellt und verarbeitet werden können, eine hohe Lagerstabilität aufweisen, unterhalb 50°C auch ohne die Anwendung von Photoinitiatoren vernetzt werden können und Beschichtungen, Klebschichten

und/oder Dichtungen liefern, die witterungsstabil, im wesentlichen vergilbungsfrei und frei von geruchsintensiven Spaltprodukten sind.

Außerdem war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue
5 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bereitzustellen, die sich mit Vorteil in dem vorstehend genannten neuen Verfahren verwenden lassen.

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und/oder Dichtungen aus mit aktinischer Strahlung härtbaren
10 Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen auf und grundierten und ungrundierten Substraten durch Applikation der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in die Substraten und Härten der resultierenden Schichten mit aktinischer Strahlung gefunden, bei dem photoinitiatorfreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
15 Dichtungsmassen verwendet werden, die als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bestandteile

A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung
20 aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, wobei die Gruppe (a) über polymeranaloge Reaktionen an die Grundstruktur des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) gebunden wird,

oder alternativ

25

B) mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, und

30 C) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das frei ist von solchen Gruppen (a),

enthalten oder hieraus bestehen und die einen Gehalt an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen von 70 bis 400 mÄqu./100g Festkörper (A) oder (B) + (C) aufweisen.

5

Im folgenden wird das neue Verfahren als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Außerdem wurden die neuen photoinitiatorfreien Beschichtungsstoffe, Klebstoffe
10 und Dichtungsmassen mit einem Gehalt an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen von 70 bis 400 mÄqu./100g Festkörper gefunden, die als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bestandteile

A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das im statistischen Mittel
15 mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, herstellbar, indem die Gruppe (a) über polymeranaloge Reaktionen an die Grundstruktur des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) gebunden wird,

20 oder alternativ

B) mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine
Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, und

25

C) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das frei ist von solchen Gruppen (a),

enthalten oder hieraus bestehen.

30

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

- Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß photoinitiatorfreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die den Bestandteil (A) oder die spezielle
5 Kombination der Bestandteile (B) und (C) enthalten oder hieraus bestehen ohne die Verwendung von Photoinitiatoren mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können, wobei die Härtung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unterhalb 50°C erfolgt.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen, vorzugsweise von Beschichtungen, insbesondere von ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Lackierungen, auf grundierten oder ungrundierten Substraten.
- 15 Als Substrate kommen alle zu lackierenden, zu verklebenden und/oder abzudichtenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf und/oder hierin befindlichen Schichten und Massen unter Anwendung von aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und
20 Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien.
- Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere für die Lackierung, Verklebung und/oder Abdichtung von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen von
25 Kraftfahrzeugkarosserien, von Möbeln, Bauwerken und industriellen Bauteilen, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, geeignet. Im Rahmen der industriellen Anwendung eignet es sich für die Lackierung, Verklebung und/oder Abdichtung, praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben
30 und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch
5 kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Im Falle von Metall kann das Substrat auch einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Galvanisierung oder einer Phosphatierung oder Eloxierung, unterzogen worden sein

10 Insbesondere in der Automobilserienlackierung wird auf die vollständig ausgehärtete oder die lediglich getrocknete Elektrotauchlackierung (ETL) ein Füller oder eine Steinschlagschutzgrundierung appliziert. Diese Lackschicht wird entweder für sich alleine oder zusammen mit der darunter liegenden Elektrotauchlackschicht vollständig ausgehärtet. Die applizierte Füllerschicht
15 kann auch lediglich getrocknet oder partiell ausgehärtet werden, wonach sie mit den darüber liegenden Lackschichten sowie gegebenenfalls mit der darunter liegenden Elektrotauchlackschicht vollständig ausgehärtet wird (erweiterte Naß-in-naß-Verfahren). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt der Begriff Grundierung auch die Kombination von Elektrotauchlackierung und
20 Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP,
25 PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, verklebt und/oder abgedichtet werden. Die Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau,
30 eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese Kunststoffe vor der Beschichtung, Verklebung oder Abdichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

5

Vorzugsweise dient das erfindungsgemäße Verfahren der Herstellung von Beschichtungen. Die hierbei angewandten, nachstehend näher beschriebenen Methoden und Vorrichtungen können auch für die Herstellung von Klebschichten und Dichtungen angewandt werden. Ob diese an sich bekannten Methoden und
10 Vorrichtungen für diese Verwendungszwecke geeignet sind, kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens entscheiden.

In einer ersten vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Verfahrensschritt der nachstehend beschriebene, erfindungsgemäß zu
15 verwendende, mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoff auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wodurch eine Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff resultiert. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere bei der Herstellung einschichtiger Klarlackierungen angewandt.

20

In einer zweiten vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Verfahrensschritt der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff auf mindestens eine auf dem Substrat befindliche Basislackschicht appliziert. Bei der Basislackschicht kann es sich auch um einen
25 pigmentierten Dual-Cure-Beschichtungsstoff handeln. Vorzugsweise ist die Basislackschicht lediglich getrocknet oder partiell ausgehärtet, so daß sie zusammen mit der Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff ausgehärtet werden kann (Naß-in-naß-Verfahren).

In einer dritten vorteilhaften Variante des erfindungsgemäße Verfahrens wird die Basislackschicht vollständig ausgehärtet und dann mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff überschichtet.

- 5 Die zweite und die dritte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor allem zur Herstellung mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen angewandt.

Die Applikation des erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffs kann
10 durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum
15 Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel
20 Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray
25 eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem
30 gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem

geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

Die Applikation des erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffs kann
5 unter sichtbarem Licht durchgeführt werden. Um eine stoffliche Änderung oder Schädigung des erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffs und des Overspray vollständig auszuschließen, kann indes auch unter Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 μm oder unter Lichtausschluß gearbeitet werden, was aber in den allermeisten Fällen nicht notwendig ist.

10

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Beschichtungen mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle einer Klarlackierung liegen sie
15 bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 μm .

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der übrigen Lackschichten einer Mehrschichtlackierung
20 im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens angewandt werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff nach ihrer Applikation mit aktinischer Strahlung ausgehärtet. Hierbei werden bevorzugt die nachfolgend
25 beschriebenen Methoden der Härtung mit aktinischer Strahlung angewandt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Härtung unmittelbar nach der Applikation der Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff erfolgen. Gegebenenfalls können hierbei darunter liegende,
30 noch nicht vollständig ausgehärtete Lackschichten mit ausgehärtet werden.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Grundierung und/oder Basislackierung bereits vollständig ausgehärtet ist oder sind.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit erfolgen. Sie
5 kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Schichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls noch vorhandene Lösemittel.

10 Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von 2.000 bis 3.000, bevorzugt 2.100 bis 2.950, besonders bevorzugt 2.200 bis 2.900, ganz besonders bevorzugt 2.300 bis 2.850 und insbesondere 2.400 bis 2.800 mJ/cm² angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen
15 wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Klarlackschicht I gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

20

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein
25 Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume,
30 Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen

Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise
5 in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache
10 Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden im
15 Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Herstellung von Mehrschichtlackierungen auch zur Härtung der übrigen Lackschichten angewandt werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren resultierende ein- oder
20 mehrschichtige Klarlackierung oder farb- und/oder effektgebende Lackierung kann noch mit einer Schicht aus einem organisch modifizierten Keramikmaterial, wie es beispielsweise unter der Marke Ormocer® im Handel erhältlich ist, beschichtet werden.

25 Wie vorstehend bereits erwähnt, können die beschriebenen Vorrichtungen und Methoden auch für die Herstellung von Klebschichten und Dichtungen nach dem erfindungsgemäße Verfahren angewandt werden, sofern sie hierfür geeignet sind.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, daß photoinitiatorfreie
30 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet werden.

Gemäß der ersten Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten diese photoinitiatorfreien Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), das im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei
5 Gruppe(n) (a) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung in Molekül enthält, oder sie bestehen hieraus.

Die erfindungsgemäß eingesetzten (Meth)Acrylatcopolymerisate enthalten bevorzugt im wesentlichen keine, besonders bevorzugt gar keine
10 acetogruppenhaltige Monomere.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer
15 Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen.
20 Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

25 Besonders gut geeignete Doppelbindungen sind beispielsweise in (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen (a); Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen (a) oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-,
30 Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen (a) enthalten. Von diesen bieten

die Acrylatgruppen (a) ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Gruppen (a) in den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit den nachstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren (a4), die eine Säuregruppe enthalten, oder von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren (a4).

Beispiele geeigneter Monomere (a) für die Herstellung der Grundstruktur der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sind

15

Monomere (a1):

(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester, die im wesentlichen keine funktionellen Gruppen enthalten, mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat;

Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der
5 Polyacrylatharze führen.

Monomere (a2):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül, die im wesentlichen keine funktionellen Gruppen
10 enthalten. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische
15 und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentri-mer, Propylentetra-mer und Diisobutyl-
20 auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

25

Monomere (a3):

Olefinisch ungesättigte Monomere, die im wesentlichen keine funktionellen Gruppen enthalten, wie

Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien;

5 vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;

Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

10

Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie
15 Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der
20 Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im
25 Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen
30 Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere,

herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

- 5 Die vorstehend beschriebenen Monomere (a) werden so ausgewählt, daß die resultierenden Grundstrukturen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) in ihrem Eigenschaftsprofil im wesentlichen von den Monomeren (a1) bestimmt werden.

Die Grundstrukturen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) enthalten des weiteren
10 funktionelle Gruppen, die - wie vorstehend bereits erwähnt - der Einführung von Gruppen (a) dienen. Außerdem können diese funktionellen Gruppen auch der Variation des Eigenschaftsprofils der erfindungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) dienen.

- 15 Zweckmäßigerweise werden die funktionellen Gruppen durch die Copolymerisation von Monomeren (a), die entsprechende funktionelle Gruppen enthalten, in die Grundstrukturen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) eingeführt. Beispiele geeigneter Monomere (a) dieser Art sind:

20 **Monomere (a4):**

Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Es können aber auch
25 andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, verwendet werden.
30 Desweiteren kommen Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester,

Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

5 Hydroxylgruppenhaltige Monomere wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure, in denen die
10 Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -
15 monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese
20 höherfunktionellen Monomeren werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

25

Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

30

(Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-,

N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-
(meth)acrylsäureamid.

Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem
5 Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5
bis 18 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder
Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem
tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der
Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird das Umsetzungsprodukt
10 von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-
Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10
im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und
Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten
605 und 606, verwiesen.

15 Sofern eingesetzt, werden vor allem glycidylgruppenhaltige Monomere (a)
verwendet.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der Grundstrukturen der
20 (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach
den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation in
Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators in Masse, in Lösung oder
in Emulsion.

25 Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende
Initiatoren wie Dialkylperoxide wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid;
Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester,
wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-
hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Azodinitrile wie
30 Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether. Die
Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders

bevorzugt von 0.75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt. Zur Regelung des Molekulargewichts kann auch noch mindestens ein üblicher und bekannter Molekulargewichtsregler wie Dodecylmercaptan eingesetzt werden.

5

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 50 bis 200 °C, vorzugsweise 70 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck, durchgeführt.

Sofern angewandt, werden als Lösemittel bevorzugt die nachstehend
10 beschriebenen organischen Lösemittel (D) verwendet, insbesondere Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe oder Alkohole, Ester, Ether, Etheralkohole, Esterether und/oder Ketone, oder die nachstehend beschriebenen Reaktivverdünner (D) für die thermische Vernetzung. Die Lösemittel können in den erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und
15 Dichtungsmassen als Zusatzstoff (D) dienen.

Auch apparativ weist die Herstellung der Grundstrukturen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten
20 Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren.

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften
25 DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 C 1, DE 28 48 906 A 1, DE 195 24 182 A 1, EP 0 554 783 A 1, DE 198 28 742 A 1, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Auch die Einführung der Gruppen (a) in die Grundstrukturen der
30 (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weist keine methodischen oder apparativen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblichen und bekannten Reaktoren wie

Rührkessel, Autoklaven, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren oder in Extrudern, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 650 979 A 1 beschrieben.

- 5 Geeignete (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) sind im Handel erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Jäger unter der Marke Jägalux® (beispielsweise Jägalux® 6154) vertrieben.

Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe,
10 Klebstoffe und Dichtungsmassen an den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Beispielsweise kann der Gehalt – stets unter der Beachtung der erfindungsgemäßen Grenzen für die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen - nahezu 100 Gew.-% oder genau 100 Gew.-% betragen. Vorzugsweise
15 werden die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) in einer Menge von 5 bis 80, bevorzugt 10 bis 75, besonders bevorzugt 15 bis 70, ganz besonders bevorzugt 20 bis 65 und insbesondere 25 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Beschichtungsstoff, den Klebstoff oder die Dichtungsmasse, verwendet. Darüber hinaus können die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
20 Dichtungsmassen noch die nachstehend beschriebenen Verbindungen (B), (Meth)Acrylatcopolymerisate (C) und Zusatzstoffe (D) in untergeordneten Mengen enthalten. Im Rahmen der Erfindung bedeuten hier „untergeordnete Mengen“ Mengen, die das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in
25 vorteilhafter Weise variieren aber nicht grundlegend bestimmen.

In einer zweiten Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens werden photoinitiatorfreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet, die

B) mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei und insbesondere mindestens drei Gruppe (a) mit mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, und

5

C) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das frei ist von solchen Gruppen (a),

enthalten oder hieraus bestehen.

10

Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind die vorstehend beschriebenen.

In den Verbindungen (B) sind die Gruppen (a) vorzugsweise über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstrukturen gebunden. Besonders bevorzugt sind hier Urethangruppen. Hierfür kommen die folgenden beiden verküpfenden Strukturen I und II in Betracht:

15

Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und

20

Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).

In der Verbindung (B) können beide verküpfenden Strukturen I und II oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

25

Die Gruppen (a) sind an die Grundstrukturen der Verbindungen (B) endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen Gruppen in der Grundstruktur, mit

30

denen die Ausgangsprodukte der Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des
5 erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen (a) gezielt gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Feststoffs ist.

Die Grundstrukturen der Verbindungen (B) sind niedermolekular, oligomer
10 und/oder polymer. D.h., die die Grundstrukturen sind niedermolekulare Verbindungen, Oligomere oder Polymere. Oder aber die Verbindungen (B) weisen niedermolekulare und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf, d.h., sie sind Gemische von niedermolekularen
15 Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze
20 verstanden, die mindestens 2 bis 15 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,
25 »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstrukturen enthalten aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen bzw. Bausteine oder bestehen aus diesen. Vorzugsweise enthalten sie cycloaliphatische und/oder
30 aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische Strukturen, oder bestehen aus diesen.

Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

- 5 Beispiele cycloaliphatischer Strukturen sind Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbonan-, Camphan-, Cyclooctan- oder Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

Beispiele aliphatischer Strukturen sind lineare oder verzweigte Alkylketten mit 2
10 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie aus der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

Die Grundstrukturen, insbesondere die oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen, können außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen
15 enthalten.

Die Grundstrukturen, insbesondere die oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen, sind von linearer, verzweigter, hypervverzweigter oder dendrimerer Struktur.

20

Sie können mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (b) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine miteinander zu den Grundstrukturen verknüpft werden. Diese werden im allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch die aktinische Strahlung ausgelösten
25 Reaktionen nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-,
30 Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-,

Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von diesen Gruppen sind die Ether-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Carbonsäureamid-, Harnstoff-, Urethan-, Imid- und Carbonatgruppen, insbesondere die Carbonsäureester- und die Urethangruppen, von Vorteil und
5 werden deshalb bevorzugt verwendet.

Vorteilhafte oligomere und polymere Grundstrukturen leiten sich somit ab von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen, verzweigten, hypervverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten
10 (Co)Polymerisaten (B) von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen (B). Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464,
15 »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (B) sind (Meth)Acrylatcopolymerisate und partiell verseifte Polyvinylester. Besonders gut geeignet sind die vorstehend
20 beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymerisate (A).

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (B) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyester-Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte,
25 Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide. Von diesen sind die Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

30 Die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (B) sind übliche und bekannte, im Handel erhältliche Produkte, die beispielsweise von der Firma Bayer

unter der Marke Roskydal® (beispielsweise Roskydal® UA LP V94/504-5), der Firma Cray Valley unter der Marke Sartomer® (beispielsweise Sartomer® 494 oder 9003) oder der Firma BASF Aktiengesellschaft unter der Marke Laromer® (beispielsweise Laromer® PO 84F oder PO 83 F) vertrieben werden.

5

Beispiele geeigneter niedermolekularer Verbindungen (B) sind die Reaktivverdünner, wie sie beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 491: »Reaktivverdünner«, beschrieben werden.

10

Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den Verbindungen (B) kann sehr breit variieren richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise enthalten sie die Verbindungen (B) in einer Menge von, jeweils bezogenen auf
15 den Festkörpergehalt des Beschichtungsstoffs, des Klebstoffs oder der Dichtungsmasse, 2,0 bis 45, bevorzugt 3,0 bis 40, besonders bevorzugt 4,0 bis 35, ganz besonders bevorzugt 5,0 bis 30 und insbesondere 6,0 bis 5 Gew.-%.

Außerdem enthalten die in dieser Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat (C), das frei ist von mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen (a). Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (C) können funktionelle Gruppen enthalten. Diese dienen indes lediglich der Variation des physikalisch chemischen Eigenschaftsprofils der
25 (Meth)Acrylatcopolymerisate (C) und sind nicht essentiell für die Vernetzung mit aktinischer Strahlung.

Beispiele geeigneter (Meth)Acrylatcopolymerisate (C) sind die vorstehend beschriebenen Grundstrukturen der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A). Es handelt
30 sich dabei um übliche und bekannte Produkte, die im Handel erhältlich sind und beispielsweise von der Firma Bayer AG unter der Marke Desmophen® A 450,

365, 565, VP LS 2180, VP LS 2177 oder LS 2009/1, der Firma DSM unter der Marke Uracron® (beispielsweise Uracron® CY 467 E, 476 CY, CY 403 E, CY 455 XK1 oder 458 XE), der Firma Synthopol unter der Marke Synthalat® (beispielsweise Synthalat® A 1613 oder 1633) vertrieben werden.

5

Auch der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (C) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate (C) in den
10 Beschichtungsstoffen in einer Menge von 65 bis 98, bevorzugt 60 bis 97, besonders bevorzugt 65 bis 96, ganz besonders bevorzugt 70 bis 95 und insbesondere 75 bis 94 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Beschichtungsstoff, den Klebstoff oder die Dichtungsmasse, enthalten.

15 Unabhängig davon, welche Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens angewandt wird, und unabhängig davon, wie die spezielle Zusammensetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hierbei ist, weisen diese erfindungsgemäß einen Gehalt an Gruppen (a) von 70 bis 400, vorzugsweise 75 bis 395, bevorzugt 80 bis 390,
20 besonders bevorzugt 85 bis 385 und insbesondere 90 bis 380 mÄqu./100g Festkörper (A) oder (B) + (C) auf.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten mindestens einen Zusatzstoff (D), ausgewählt aus der
25 Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder opaken Füllstoffen, Nanopartikeln, sonstigen von (A), (B) und (C) verschiedenen oligomeren und polymeren Bindemitteln, thermisch härtbaren Reaktiverdünnern, niedrig und hochsiedenden („langen“) organischen Lösemitteln, Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln,
30 Radikalfängern, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern,

Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernden Additiven (Verdicker), Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmitteln;

5

Art und Menge der Zusatzstoffe (D) richten sich nach dem Verwendungszweck der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen.

- 10 Dient der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff der Herstellung von Unidecklackierungen oder Basislackierungen, enthält er farb- und/oder effektgebende Pigmente (D) sowie gegebenenfalls opake Füllstoffe. Dient der erfindungsgemäß zu verwendende Beschichtungsstoff der Herstellung von Klarlackierungen, sind diese Zusatzstoffe (D) naturgemäß hierin nicht enthalten.

15

- Beispiele geeigneter Effektpigmente (D) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigment. Ergänzend
20 wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

- Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid,
25 Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogen grün. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente«
30 bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie
5 Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Diese Pigmente und Füllstoffe (D) können auch über Pigmentpasten in die
10 Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die vorstehend beschriebenen, funktionelle Gruppen tragenden (Meth)Acrylatcopolymerisate (C) in Betracht kommen.

Beispiele geeigneter Bindemittel (D) sind sonstige thermisch und/oder mit
15 aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare ungesättigte Polyester,
20 Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate, die in Untergeordneten Mengen angewandt werden. Im Rahmen der Erfindung bedeuten hier „untergeordnete Mengen“ Mengen, die das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in vorteilhafter Weise
25 variieren aber nicht grundlegend bestimmen.

Beispiele geeigneter thermisch härtpbarer Reaktiverdünner (D) sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hypervverzweigte Verbindungen oder Dendrimere.

Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (D) und
hochsiedender organischer Lösemittel (D) („lange Lösemittel“) sind Ketone wie
Methylethylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat oder
Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-,
5 Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder
Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, Etheralkohole wie
Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether oder
Methoxypropanol, Esterether wie 3-Methoxybutylacetat, N-Methylpyrrolidon
oder Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solvent
10 Naphtha® oder Solvesso®.

Beispiele geeigneter Lichtschutzmittel (D) sind HALS-Verbindungen,
Benztriazole oder Oxalanilide.

15 Ein Beispiel für ein geeignetes Entlüftungsmittel (D) ist Diazadicycloundecan;

Beispiele geeigneter Emulgatoren (D) sind nicht ionische Emulgatoren, wie
alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische
Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren,
20 Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen,
Phenolen und Alkylphenolen.

Beispiele geeigneter Netzmittel (D) sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen,
Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren
25 Copolymere oder Polyurethane.

Ein Beispiel für einen geeigneten Haftvermittler (D) ist Tricyclodecandimethanol.

Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (D) sind Cellulose-Derivate wie
30 Celluloseacetobutyrat (CAB).

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (D) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

5

Beispiele geeigneter Sag control agents (D) sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff.,

10 beschrieben werden.

Beispiel geeigneter rheologiesteuernder Additive (D) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A 1, EP 0 249 201 A 1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in
15 der EP 0 008 127 A 1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid,
20 Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel (D) ist Magnesiumstearat.

25

Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (D) sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufmittel, Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (D) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive«
30 von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

Des weiteren kann Wasser als Zusatzstoff (D) verwendet werden, insbesondere wenn Beschichtungsstoffe hergestellt werden sollen.

- 5 Die Zusatzstoffe (D) werden in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen verwendet.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt
10 in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe Klebstoffe und Dichtungsmassen geeigneten Verfahren.

15

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können in der Form von nahezu oder völlig wasser- und lösemittelfreie Flüssigkeiten (100%-Systeme) oder Pulvern, von in wäßrigen Medien dispergierten Pulvern (Pulverslurries), von wäßrigen Dispersionen oder
20 Lösungen oder von Dispersionen oder Lösungen in organischen Lösemitteln (konventionelle Systeme) vorliegen.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen, insbesondere die ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder
25 effektgebenden Lackierungen sind, was Farbe, Effekt, Glanz und D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) betrifft, von höchster optischer Qualität, haben eine glatte, strukturfreie, harte, flexible und kratzfeste Oberfläche, sind geruchsfrei und witterungs-, chemikalien- und etch-beständig, vergilben nicht und zeigen keine Rißbildung und Delamination der Schichten.

30

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Klebschichten weisen auch unter klimatisch extremen Bedingungen eine außerordentlich hohe Klebkraft auf, die auch nach langjähriger Einwirkung von Licht und Atmosphäre nicht abnimmt.

5

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Dichtungen dichten die Substrate auch in der Gegenwart aggressiver Medien vollständig ab.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichteten, verklebten
10 und/oder abgedichteten, grundierten oder ungrundierten Substrate haben daher eine besonders hohe Gebrauchsdauer und einen besonders hohen Gebrauchswert, was sie für Hersteller, Anwender und Endverbraucher technisch und wirtschaftlich ganz besonders attraktiv macht.

15 Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsversuch V1

Die Herstellung von Klarlackierungen in erfindungsgemäßer (Beispiele 1 bis
20 4) und in nicht erfindungsgemäßer (Vergleichsversuch V1) Verfahrensweise

Für die Beispiele 1 bis 4 und den Vergleichsversuch V1 wurde eine Mischung (A) aus, bezogen auf die Mischung, 50 Gew.-% eines Methacrylatcopolymerisats aus Methylmethacrylat und Ethylacrylat, das mit Glycidylmethacrylat und Acrylsäure
25 modifiziert worden war, 47 Gew.-% Hexandiol-1,6-diacrylat (B) und 3,0 Gew.-% Xylol (D) verwendet.

Als Lösemittel (D) wurden die üblicherweise verwendeten Mischungen (D) aus Estern, Ketonen, Etheralkoholen und aromatischen Lösemitteln verwendet.

30

Die Klarlacke wurden in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der Bestandteile in einem geeigneten Mischaggregat hergestellt.

Hierbei wurden bei dem Beispiel 1 56,4 Gewichtsteile Lösemittel (D), 9,1
5 Gewichtsteile der Mischung (A), 27,7 Gewichtsteile eines handelsüblichen (Meth)Acrylatcopolymerisats (C) (Uracron® CY 467 der Firma DSM, 55%ig in Butylacetat), 4,5 Gewichtsteile Celluloseacetobutyrat, 1,8 Gewichtsteile eines handelsüblichen Mattierungsmittels und 0,5 Gewichtsteile eines handelsüblichen Entschäumers miteinander vermischt.

10

Für den Vergleichsversuch V1 wurde das Beispiel 1 wiederholt, nur daß noch zusätzlich 5,0 Gewichtsteile eines handelsüblichen Photoinitiators zugesetzt wurden.

15 Für das Beispiel 2 wurden 36,4 Gewichtsteile des in Beispiel 1 verwendeten (Meth)Acrylatcopolymerisats (C), 9,0 Gewichtsteile der Mischung (A) und 54,6 Gewichtsteile Lösemittel (D) miteinander vermischt.

Für das Beispiel 3 wurden 47,7 Gewichtsteile eines Methacrylatcopolymerisats
20 (C) aus Methylmethacrylat, Acrylsäure und Acrylnitril einer Säurezahl von 40 bis 50 mg KOH/g, 9,0 Gewichtsteile der Mischung (A) und 43,3 Gewichtsteile Lösemittel (D) miteinander vermischt.

Für das Beispiel 4 wurden 47,7 Gewichtsteile eines Methacrylatcopolymerisats
25 (C) aus Butylmethacrylat und Methylmethacrylat, 9,0 Gewichtsteile der Mischung (A) und 43,3 Gewichtsteile Lösemittel (D) miteinander vermischt.

Die vorstehend beschriebenen Klarlacke wurden mit Hilfe eines 200 µm Kastenrakels auf Glasplatten appliziert. Nach einer Abdunstzeit von 10 Minuten
30 wurden sie in einem Umlufttrockner während 30 Minuten bei 50°C physikalisch vorgetrocknet. Die nachfolgende UV-Belichtung erfolgte mit 2 CK, Lampen (80

W/cm) bei einem Vorschub von 5,5 m/min. Nach einer Abkühlzeit von 10 Minuten wurde die Pendeldämpfung nach König der Klarlackierungen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 436: »Pendeldämpfungs-Prüfung«) als Maß ihres Vernetzungsgrades bestimmt. Zum Vergleich wurde die Pendeldämpfung der getrockneten Klarlackschichten vor der Belichtung ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Pendeldämpfungs-Prüfung nach König

10

	Beispiel und Vergleichsversuch	Pendeldämpfung (s)	
		vor Belichtung	nach Belichtung
15	1	25,6	104,4
	V1	25,2	101,2
	2	21,7	162,4
20	3	25,2	176,4
	4	27,3	151,2

25

Die Ergebnisse der Tabelle belegen, daß in den erfindungsgemäß zu verwendenden Klarlacken keine Photoinitiatoren für die Vernetzung notwendig waren. Außerdem belegen die Ergebnisse den überraschenden Befund, daß eine Funktionalisierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) oder (C) für die Vernetzung nicht notwendig war.

30

Beispiel 5 und Vergleichsversuch V2**Die Herstellung von Klarlackierungen in erfindungsgemäßer (Beispiel 5) und in nicht erfindungsgemäßer (Vergleichsversuch V2) Verfahrensweise**

5

Für das Beispiel 5 und den Vergleichsversuch V2 wurde ein Klarlack aus 61,1 Gewichtsteilen eines Lösemittelgemischs [Mischung (D) aus Beispiel 1 bis 4] und 38,9 Gewichtsteilen eines handelsüblichen (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) (Jägalux® UV 6154 der Firma Jäger) verwendet. Für den Vergleichsversuch V2 wurden dieser Mischung noch 0,5 Gewichtsteile eines Gemischs aus den handelsüblichen Photoinitiatoren Grenocure MBF und Irgacure 184 (Gewichtsverhältnis 6 : 1) zugesetzt.

Die Klarlackierungen wurden wie bei den Beispielen 1 bis 4 und dem Vergleichsversuch V1 beschrieben hergestellt.

Im Falle des Beispiels 5 ergab die Pendeldämpfungs-Prüfung nach König vor der Belichtung mit UV-Licht einen Wert von 92,4s und nach der Belichtung einen Wert von 165,2s. Die korrespondierenden Werte des Vergleichsversuchs V2 waren 92,4s und 168,7s. Somit erfolgte eine vollständige Vernetzung der Klarlackierung auch ohne Photoinitiatoren.

Beispiele 6 bis 17 und Vergleichsversuch V3 bis V14**Die Herstellung von Klarlackierungen in erfindungsgemäßer (Beispiele 6 bis 17) und in nicht erfindungsgemäßer (Vergleichsversuch V3 bis V14) Verfahrensweise**

Für die Beispiele 6 bis 17 wurden die in der Tabelle 2 angegebenen Klarlacke verwendet. Für die Vergleichsversuche V3 bis V14 wurden ihnen noch 0,5 Gewichtsteile eines Gemischs aus den handelsüblichen Photoinitiatoren

Grenocure MBF und Irgacure 184 (Gewichtsverhältnis 6 : 1) zugesetzt. Die Beispiele 6 bis 17 und die Vergleichsversuche V3 bis V14 korrespondieren wie folgt:

5 Beispiel Vergleichsversuch

	6	V3
	7	V4
10	8	V5
	9	V6
	10	V7
	11	V8
	12	V9
15	13	V10
	14	V11
	15	V12
	16	V13
	17	V14

20

Die Herstellung der Klarlackierungen erfolgte, wie in den vorstehend beschriebenen Beispielen und Vergleichsversuchen angegeben.

25 Der Gehalt an Doppelbindungen sowie die Ergebnisse der Pendeldämpfungs-Prüfung nach König vor und nach der UV-Belichtung finden sich in der Tabelle 3.

Tabelle 2: Zusammensetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Klarlacke (Beispiele 6 bis 17)

30

Bestandteil Gewichtsteile in Beispiel:

	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	16	17								
5	Lösemittelgemisch ^{a)}	56,4	56,4	56,4	56,4	56,4	56,4	56,4	56,4	56,4
		56,4	56,4							
	Uracron® CY 467 ^{b)}	27,7	27,7	27,7	27,7	27,7	27,7	27,7	27,7	27,7
		27,7	27,7							
10	Celloseacetobutyrat	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
		4,5	4,5							
	Mattierungsmittel	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
15		1,8	1,8							
	Mischung (A) ^{c)}	9,1								
	Laromer® PE55F ^{d)}	-	9,1	-	-	-	-	-	-	-
20	Laromer® PO84F ^{e)}	-	-	9,1	-	-	-	-	-	-
	Laromer® 8986 ^{f)}	-	-	-	9,1	-	-	-	-	-
25	Sartomer® 494 ^{g)}	-	-	-	-	9,1	-	-	-	-
	Roskydal® UA									
	V94 ^{h)}	-	-	-	-	-	9,1	-	-	-
30	Parotal® ⁱ⁾	-	-	-	-	-	-	9,1	-	-

	Hexandioldiacrylat	-	-	-	-	-	-	-	9,1	-	-	-	-
	Tripropylenglykol-												
	diacrylat	-	-	-	-	-	-	-	9,1	-	-	-	-
5	Trimethylolpropan-												
	triarylat	-	-	-	-	-	-	-	-	9,1	-	-	-
	Sartomer® 9003 ^{j)}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10		9,1	-										
	Laromer® DVE3 ^{k)}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,1

- 15 a) vgl. Beispiel 5;
- b) gesättigtes (Meth)Acrylatcopolymerisat der Firma DSM;
- c) vgl. Beispiele 1 bis 4;
- 20 d) acrylierter Polyester, 100%-ig, der Firma BASF Aktiengesellschaft;
- e) acrylierter Polyether, aminmodifiziert, der Firma BASF Aktiengesellschaft;
- 25 f) acryliertes Epoxidharz, 100%-ig, der Firma BASF Aktiengesellschaft;
- g) Oligoethertetraacrylat der Firma Cray Valley;
- 30 h) aliphatisches Polyurethanacrylat, 80%-ig in Hexandioldiacrylat, der Firma Bayer AG;

- i) ungesättigter Polyester auf der Basis von Maleinsäureanhydrid, 65%-ig in Styrol, der Firma BASF Aktiengesellschaft;
- 5 j) Neopentylglykolpropylendiacrylat, 100%-ig, der Firma Cray Valley;
- k) Divinyletherderivat, 100%-ig, der Firma BASF Aktiengesellschaft;

10 **Tabelle 3: Pendeldämpfungs-Prüfung nach König**

	Beispiel und Vergleichsversuch Belichtung	Doppelbindungen (mÄqu./100g FK)^{a)}	Pendeldämpfung (s)	
			vor Belichtung	nach
15				
	6	220	34,3	112
	V3	220	32,3	113,4
20	7	100	28,7	53,9
	V4	100	26,6	86,1
	8	130	19,6	93,1
	V5	130	19,6	93,1
25				
	9	160	21	53,9
	V6	160	21	106,4
	10	280	21	110,6
30	V7	280	221	114,1

42

	11	100	30,8	107,1
	V8	100	28,7	112
	12	200	33,6	41,3
5	V9	200	32,2	52,5
	13	320	9,8	131,6
	V10	320	9,8	136,5
10	14	240	11,2	107,1
	V11	240	11,2	114,1
	15	360	16,8	116,2
	V12	360	15,4	107,8
15	16	220	18,2	104,3
	V13	220	16,8	105
	17	360	26,6	32,2
20	V14	360	26,6	39,9

a) $FK = \text{Festkörper (B)} + \text{(C)}$

25

Die Beispiele 6 bis 17 und die Vergleichsversuche V3 bis V14 belegen erneut, daß die photoinitiatorfreien Klarlacke mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in allen Fällen Klarlackierungen lieferten, deren Vernetzung ebensogut zumindest aber vergleichbar gut war, wie die der Klarlackierungen, die
 30 aus den photoinitiatorhaltigen Klarlacken hergestellt worden waren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und/oder Dichtungen aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen auf und in grundierten und ungrundierten Substraten durch Applikation der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in die Substrate und Härten der resultierenden Schichten mit aktinischer Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei photoinitiatorfreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet werden, die als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bestandteile

- A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, wobei die Gruppe (a) über polymeranaloge Reaktionen an die Grundstruktur des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) gebunden wird,

oder alternativ

- B) mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, und

C) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das frei ist von solchen Gruppen (a),

enthalten oder hieraus bestehen und die einen Gehalt an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen von 70 bis 400 mÄqu./100g Festkörper aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aktinische Strahlung UV-Strahlung verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Gruppen (a) (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Acrylatgruppen verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur der Verbindung (B) niedermolekular, oligomer und/oder polymer ist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur der Verbindung (B) olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 oligomere und/oder polymere Grundstruktur der Verbindung (B) sich von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten, hypervverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten Polyadditionsharzen, Polykondensationsharzen und/oder (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren ableitet.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate (B) (Meth)Acrylatcopolymerisate und/oder partiell verseifte Polyvinylester und die Polyadditionsharze (B) und/oder Polykondensationsharze (B) Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-
20 polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (B) um (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) handelt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Gruppen (a) in den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) und/oder in den Verbindungen (B) über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-,

Ether- und/oder Amidgruppen an die jeweiligen Grundstrukturen gebunden sind.

13. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen
5 (a) in den Verbindungen (B) über Urethangruppen an die Grundstrukturen und in den (Meth)Acrylatcopolymerisaten (A) über Estergruppen an die jeweiligen Grundstrukturen gebunden sind.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet,
10 daß es sich bei den Beschichtungen um ein- und mehrschichtige Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebende Lackierungen handelt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
15 es sich bei den Substraten um Kraftfahrzeugkarosserien, Teile von Kraftfahrzeugkarosserien, Möbel, Bauwerke, Fenster, Türen sowie industrielle Bauteile, inklusive Container, Coils und elektrotechnische Bauteile, handelt.
16. Photoinitiatorfreie Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen
20 mit einem Gehalt an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen von 70 bis 400 mÄqu./100g Festkörper, die als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bestandteile
- A) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das im statistischen
25 Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, herstellbar, indem die Gruppe (a) über polymeranaloge Reaktionen an die Grundstruktur des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) gebunden wird,

30

oder alternativ

B) mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält, und

5

C) mindestens ein (Meth)Acrylatcopolymerisat, das frei ist von solchen Gruppen (a),

enthalten oder hieraus bestehen.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D4/06 C09J4/06 C08F290/12 C09D133/06 C09J133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C09J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 349 645 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 10 January 1990 (1990-01-10) the whole document ---	1-16
A	EP 0 650 979 A (BASF AG) 3 May 1995 (1995-05-03) cited in the application the whole document ---	1-16
A	EP 0 745 654 A (BEIERSDORF AG) 4 December 1996 (1996-12-04) the whole document ---	1-16
A	US 4 234 662 A (PASTOR STEPHEN D ET AL) 18 November 1980 (1980-11-18) examples claims --- -/--	1-16



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2001

Date of mailing of the international search report

10/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 01/02779

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 636 669 A (DSM NV) 1 February 1995 (1995-02-01) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 01/02779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0349645 A	10-01-1990	JP 1268770 A	26-10-1989
		JP 1272676 A	31-10-1989
		JP 1272677 A	31-10-1989
		JP 1846080 C	25-05-1994
		JP 5057281 B	23-08-1993
		JP 63270702 A	08-11-1988
		WO 8905827 A	29-06-1989
EP 0650979 A	03-05-1995	DE 4337482 A	04-05-1995
		DE 59400150 D	11-04-1996
		ES 2083887 T	16-04-1996
		JP 7188330 A	25-07-1995
		US 5527859 A	18-06-1996
EP 0745654 A	04-12-1996	DE 19520238 A	12-12-1996
		CN 1138615 A	25-12-1996
		JP 8333555 A	17-12-1996
US 4234662 A	18-11-1980	BE 882894 A	18-08-1980
		CA 1127592 A	13-07-1982
		DE 3015463 A	30-10-1980
		FR 2455073 A	21-11-1980
		GB 2048274 A,B	10-12-1980
		JP 1212586 C	12-06-1984
		JP 55145778 A	13-11-1980
		JP 58046235 B	14-10-1983
EP 0636669 A	01-02-1995	NL 8002256 A,B,	28-10-1980
		BE 1007373 A	30-05-1995
		AT 178931 T	15-04-1999
		DE 69417817 D	20-05-1999
		DE 69417817 T	16-12-1999
		DK 636669 T	01-11-1999
		ES 2131153 T	16-07-1999
		FI 943562 A	31-01-1995
		GR 3030734 T	30-11-1999
		NO 942822 A	31-01-1995
		US 5703198 A	30-12-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02779

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D4/06 C09J4/06 C08F290/12 C09D133/06 C09J133/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C09J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 349 645 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 10. Januar 1990 (1990-01-10) das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 650 979 A (BASF AG) 3. Mai 1995 (1995-05-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 745 654 A (BEIERSDORF AG) 4. Dezember 1996 (1996-12-04) das ganze Dokument	1-16
A	US 4 234 662 A (PASTOR STEPHEN D ET AL) 18. November 1980 (1980-11-18) Beispiele Ansprüche	1-16
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02779

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 636 669 A (DSM NV)</p> <p>1. Februar 1995 (1995-02-01)</p> <p>das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0349645 A	10-01-1990	JP 1268770 A	26-10-1989
		JP 1272676 A	31-10-1989
		JP 1272677 A	31-10-1989
		JP 1846080 C	25-05-1994
		JP 5057281 B	23-08-1993
		JP 63270702 A	08-11-1988
		WO 8905827 A	29-06-1989
EP 0650979 A	03-05-1995	DE 4337482 A	04-05-1995
		DE 59400150 D	11-04-1996
		ES 2083887 T	16-04-1996
		JP 7188330 A	25-07-1995
		US 5527859 A	18-06-1996
EP 0745654 A	04-12-1996	DE 19520238 A	12-12-1996
		CN 1138615 A	25-12-1996
		JP 8333555 A	17-12-1996
US 4234662 A	18-11-1980	BE 882894 A	18-08-1980
		CA 1127592 A	13-07-1982
		DE 3015463 A	30-10-1980
		FR 2455073 A	21-11-1980
		GB 2048274 A,B	10-12-1980
		JP 1212586 C	12-06-1984
		JP 55145778 A	13-11-1980
		JP 58046235 B	14-10-1983
EP 0636669 A	01-02-1995	NL 8002256 A,B,	28-10-1980
		BE 1007373 A	30-05-1995
		AT 178931 T	15-04-1999
		DE 69417817 D	20-05-1999
		DE 69417817 T	16-12-1999
		DK 636669 T	01-11-1999
		ES 2131153 T	16-07-1999
		FI 943562 A	31-01-1995
		GR 3030734 T	30-11-1999
		NO 942822 A	31-01-1995
		US 5703198 A	30-12-1997